

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2002-148867**
(43)Date of publication of application : **22.05.2002**

(51)Int.CI. **G03G 9/087**
G03G 9/09

(21)Application number : **2001-260536** (71)Applicant : **SANYO CHEM IND LTD**
(22)Date of filing : **30.08.2001** (72)Inventor : **MASUDA KATSUMI**
KAWAKAMI HISATO

(30)Priority
Priority number : **2000260023** Priority date : **30.08.2000** Priority country : **JP**

(54) TONER BINDER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyester-base toner binder which is excellent in safety and color tones and is excellent in low-temperature fixability and offset resistance.

SOLUTION: The toner binder consists of the polyester by polycondensating a polyol component (1) and a polycarboxylic acid component (2) and is characterized in that the polycondensation catalyst of the polyester consists of titanate of diol (A) and that at least part of the diol (A) is diol (a) having ≥ 3 C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

**JPO and NCIP are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The toner binder characterized by being the diol (a) in which a part of diol [at least] (A) has three or more carbon numbers by the polycondensation catalyst of this polyester consisting of titanate of diol (A) in the toner binder which consists of polyester which comes to carry out the polycondensation of a polyol component (1) and the polycarboxylic acid component (2).

[Claim 2] The toner binder according to claim 1 whose principal component of this polyol component (1) is the alkylene oxide addition product of bisphenols.

[Claim 3] The toner binder according to claim 1 or 2 whose principal components of this poly carvone component (2) are dicarboxylic acid and/or its anhydride.

[Claim 4] Claims 1-3 these whose diols (a) are the alkylene oxide addition products of bisphenols are the toner binders of a publication either.

[Claim 5] Claims 1-4 whose mole ratios of (a) and (b) it consists of the diol (a) and ethylene glycol (b) in which this diol (A) has three or more carbon numbers, and are 25:75-100:0 are the toner binders of a publication either.

[Claim 6] Claims 1-5 used for color toners are the toner binders of a publication either.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the toner binder and its manufacture approach for the dry type toners used for electrophotography, electrostatic recording, electrostatic printing, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] That a toner can be fixed to it even if hot calender roll temperature is low to the toner binder used for a dry type toner (low-temperature fixable), and filling also with high hot calender roll temperature the opposite engine performance in which a toner does not weld to a hot calender roll (hot-proof offset nature) are called for. Conventionally, as a toner binder, although styrene acrylic resin, polyester, an epoxy resin, etc. are used, since it excels in low-temperature fixable one, polyester is being used abundantly.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Generally as a polycondensation catalyst at the time of manufacturing the polyester for these toner binders conventionally, antimony catalysts, such as tin system catalysts, such as dibutyl tin oxide, and 3 antimony oxide, etc. are used. However, the problem of the safety of environmental hormone etc. has produced these compounds in recent years. As polyester catalysts other than the above-mentioned compound, titanate, such as titanic-acid tetra-isopropyl, titaniumbutylate, and alt.titanic-acid diisopropyl, is known. However, in order that the obtained polyester may color, the problem which is hard to use it for color toners produces it, while it has the problem from which high-polymer polyester is not obtained, since the titanate catalyst known conventionally deactivates with the water generated in the case of polyesterification.

[0004]

[Means for Solving the Problem] this invention persons reached this invention, as a result of inquiring wholeheartedly that the polyester system toner binder which was excellent in safety and a color tone, and was excellent in low-temperature fixable one and hot-proof offset nature should be developed. That is, this invention is a toner binder characterized by being the diol (a) in which a part of diol [at least] (A) has three or more carbon numbers by the polycondensation catalyst of this polyester consisting of titanate of diol (A) in the toner binder which consists of polyester which comes to carry out the polycondensation of a polyol component (1) and the polycarboxylic acid component (2).

[0005]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained in full detail. In the polyester which is the toner binder of this invention, a polycondensation catalyst is diol (a) in which it becomes from the titanate of diol (A) and a part of diol [at least] (A) has three or more carbon numbers. As diol (a) which has three or more carbon numbers alkylene glycol (1, 2-propylene glycol, 1, and 3-propylene glycol --) ; alkylene ether glycols (a diethylene glycol --), such as 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, and dodecane diol Triethylene glycol, dipropylene glycol, a polyethylene glycol, ; alicyclic diols (1 and 4-cyclohexane dimethanol --), such as a polypropylene glycol and a polytetramethylene ether glycol ; bisphenols (bisphenol A --), such as hydrogenation bisphenol A and the hydrogenation bisphenol F the

alkylene oxide (ethyleneoxide --) of the carbon numbers 2-18 of the; above-mentioned alicyclic diol, such as Bisphenol F and Bisphenol S Propylene oxide, butylene oxide, styrene oxide, Addition products, such as alpha olefin oxide; the alkylene oxide (ethyleneoxide, propylene oxide, butylene oxide, styrene oxide, alpha olefin oxide, etc.) addition product of the carbon numbers 2-18 of the above-mentioned bisphenols etc. is mentioned. The 1-10 mols of the numbers of addition mols of alkylene oxide are usually 1-5 mols preferably. A thing desirable [among these] is diol which has six or more carbon numbers, a still more desirable thing is the alkylene oxide addition product and alicyclic diol of bisphenols, and especially desirable things are the ethyleneoxide addition product of bisphenols, and the propylene oxide addition product of bisphenols.

[0006] It is desirable to use together ethylene glycol (b) besides the diol (a) which has three or more carbon numbers as diol (A). the mole ratio of (a) and (b) -- usually -- 25:75-100:0 -- desirable -- 40:60-100:0 -- it is 50:50-90:10 still more preferably. The one where the ratio of (a) is higher is desirable at the point that catalytic activity is high and a catalyst stops being able to deactivate bywater easily due to making (b) contain at a point with little coloring of the obtained polyester although it is desirable.

[0007] The following etc. are mentioned as an example of the condensation catalyst used for this invention.

(1) The ethyleneoxide addition product / ethylene glycol mixture of titanate (3) bisphenol A of the propylene oxide addition product of titanate (2) bisphenol A of the ethyleneoxide addition product of bisphenol A (mole ratio; The titanate of 75/25) (4) Titanate of the propylene oxide addition product / ethylene glycol mixture (mole ratio; 75/25) of titanate (5) bisphenol A of the ethyleneoxide addition product / ethylene glycol mixture of bisphenol A (mole ratio; 50/50) (6) Titanate of the propylene oxide addition product / ethylene glycol mixture of bisphenol A (mole ratio; 50/50) [0008] The following approaches etc. are mentioned as the manufacture approach of the titanate condensation catalyst used for this invention. The low-grade monoalcohol ester (for example, titanic-acid tetra-isopropyl etc.) of a titanic acid is added to the diol (A) which dehydrated at 20-100 degrees C, and the titanate condensation catalyst which uses for this invention the lower alcohol (for example, isopropanol etc.) generated by the ester exchange reaction by distilling off under ordinary pressure or reduced pressure is acquired. The mole ratio of the low-grade monoalcohol ester of diol (A) and a titanic acid is usually 20/1-. It is 1/1 and is 12 / 1 - 2/1 preferably.

[0009] As a polyol component (1) which constitutes the polyester of this invention, diol (1-1), the polyol more than trivalent (1-2), its low-grade alkane acid ester (acetic ester etc.), etc. are mentioned. as diol (1-1) -- alkylene glycol (ethylene glycol --) 1, 2-propylene glycol, 1, 3-propylene glycol, 1,4-butanediol, ; alkylene ether glycols (a diethylene glycol --), such as 1,6-hexanediol and dodecane diol Triethylene glycol, dipropylene glycol, a polyethylene glycol, ; alicyclic diols (1 and 4-cyclohexane dimethanol --), such as a polypropylene glycol and a polytetramethylene ether glycol ; bisphenols (bisphenol A --), such as hydrogenation bisphenol A and the hydrogenation bisphenol F the alkylene oxide (ethyleneoxide --) of the carbon numbers 2-18 of the; above-mentioned alicyclic diol, such as Bisphenol F and Bisphenol S Propylene oxide, butylene oxide, styrene oxide, Addition products, such as alpha olefin oxide; the alkylene oxide (ethyleneoxide, propylene oxide, butylene oxide, styrene oxide, alpha olefin oxide, etc.) addition product of the carbon numbers 2-18 of the above-mentioned bisphenols etc. is mentioned. The 1-10 mols of the numbers of addition mols of alkylene oxide are usually 1-5 mols preferably. Things desirable [among these] are the alkylene glycol of carbon numbers 2-18, the alkylene oxide addition product of bisphenols, and alicyclic diol, a still more desirable thing is concomitant use of the alkylene oxide addition product of bisphenols, hydrogenation bisphenol A, the hydrogenation bisphenol F and these, and other little diols, and especially a desirable thing is concomitant use of the ethyleneoxide addition product of bisphenols, the propylene oxide addition product of bisphenols and these, and other little diols. as polyol more than trivalent (1-2), the alkylene oxide addition product of the carbon numbers 2-18 of the alkylene oxide addition product; above-mentioned novolak resin of the carbon numbers 2-18 of 3 - 8 ** or the multiple-valued fatty alcohol (glycerol, trimethylolethane, trimethylol propane, pentaerythritol, sorbitol, etc.); tris phenols (tris phenol PA etc.); novolak resin (phenol novolak, cresol novolak, etc.); above-mentioned tris phenols beyond it etc. is mentioned. The 1-10 mols of the

numbers of addition mols of alkylene oxide are usually 1-5 mols preferably. Things desirable [among these] are 3 - 8 ** or the multiple-valued fatty alcohol beyond it, and the alkylene oxide addition product of novolak resin, and especially a desirable thing is the alkylene oxide addition product of novolak resin.

[0010] As a polycarboxylic acid component (2) which constitutes polyester, dicarboxylic acid (2-1), the polycarboxylic acid more than trivalent (2-2) and its acid anhydride, or lower alcohol ester (methyl ester, ethyl ester, isopropyl ester, ethylene glycol ester, etc.) is mentioned. Concomitant use of dicarboxylic acid (2-1), the acid anhydride of (2-1), and these and other little polycarboxylic acid is [among these] desirable. As dicarboxylic acid (2-1), alkylene dicarboxylic acid (succinic-acid, adipic-acid, azelaic-acid, sebacic-acid, dodecane dicarboxylic acid, OKUTA decane dicarboxylic acid, dodecenyl succinic-acid, PENTA decenyl succinic-acid, octadecenyl succinic-acid, dimer acid, etc.); ARUKENI range carboxylic-acids (maleic-acid, boletic acid, etc.); aromatic series dicarboxylic acid (a phthalic acid, isophthalic acid, a terephthalic acid, naphthalene dicarboxylic acid, etc.) etc. is mentioned. A thing desirable [among these] The alkylene dicarboxylic acid of carbon numbers 4-50, They are the ARUKENI range carboxylic acid of carbon numbers 4-50, the aromatic series dicarboxylic acid of carbon numbers 8-20, and these concomitant use. A still more desirable thing It is concomitant use of the alkylene dicarboxylic acid of carbon numbers 4-50, the aromatic series dicarboxylic acid of carbon numbers 8-20, and the alkylene dicarboxylic acid of these and carbon numbers 4-50. A more desirable thing It is the alkenyl succinic acid of carbon numbers 16-50, a terephthalic acid, isophthalic acid, a maleic acid, fumaric acids, and these concomitant use, and especially desirable things are a terephthalic acid, a maleic acid, and a fumaric acid. As polycarboxylic acid more than trivalent (2-2), the vinyl polymerization objects (styrene / maleic-acid copolymerization object, styrene / acrylic-acid copolymerization object, an alpha olefin / maleic-acid copolymerization object, styrene / fumaric-acid copolymerization object, etc.) of the aromatic polycarboxylic acids of carbon numbers 9-20 and unsaturated carboxylic acid (trimellitic acid, pyromellitic acid, etc.) etc. are mentioned. Things desirable [among these] are the aromatic polycarboxylic acids of carbon numbers 9-20, and especially a desirable thing is trimellitic acid.

[0011] Moreover, hydroxycarboxylic acid (3) can also be copolymerized with (1) and (2). As hydroxycarboxylic acid (3), hydroxy stearin acid, a hydrogenated-castor-oil fatty acid, etc. are mentioned. the ratio of polyol and polycarboxylic acid -- as equivalent ratio $[\text{OH}]/[\text{COOH}]$ of a hydroxyl group $[\text{OH}]$ and a carboxyl group $[\text{COOH}]$ -- usually -- 2 / 1 - 1/2 -- desirable -- 1.5 / 1 - 1/1.5 -- it is 1.4 / 1 - 1/1.4 still more preferably. What is necessary is just to choose suitably the ratio of the polyol more than trivalent, and the polycarboxylic acid more than trivalent with the softening temperature of the polyester needed, and molecular weight.

[0012] the sum total of a polyol component and a polycarboxylic acid component whose amount of the titanate condensation catalyst used constitutes polyester -- receiving -- usually -- it is 0.1 - 1 % of the weight still more preferably 0.05 to 2% of the weight preferably 0.01 to 3% of the weight.

[0013] The glass transition point of polyester is usually 30-80 degrees C, and is 50-70 degrees C still more preferably 45-75 degrees C preferably. The way which it is more desirable from a viewpoint of heat-resistant shelf life for T_g to be 30 degrees C or more, and is 80 degrees C or less is desirable from a low-temperature fixable viewpoint. The hydroxyl value of polyester is 70 or less mgKOH/g usually 8 - 45 mgKOH/g still more preferably five to 50 mgKOH/g preferably. The one where a hydroxyl value is smaller is desirable at the point environmental stability and whose amount of electrifications improve. the acid number of polyester -- usually -- it is 5 - 35 mgKOH/g still more preferably one to 40 mgKOH/g preferably zero to 50 mgKOH/g. Although environmental stability of the one where the acid number is smaller improves, while the standup of electrification of the way which has the moderate acid number improves, it is desirable at the point whose hot-proof offset nature improves. Moreover, although the way of polyester containing the tetrahydrofuran (THF) insoluble matter accompanying bridge formation is desirable at the point whose hot-proof offset nature improves, if THF insoluble matter is contained, the gloss of an image will fall. Therefore, what contains THF insoluble matter for the application (for example, for black and white) which does not need the gloss of an image is

desirable, and it is desirable not to contain THF insoluble matter for the full color application which needs the gloss of an image. The THF insoluble matter in the case of making THF insoluble matter contain is usually 20 - 60 % of the weight especially preferably 15 to 70% of the weight still more preferably 10% of the weight or more preferably 5% of the weight or more. The softening temperature of the polyester in the case of making THF insoluble matter contain is usually 120 degrees C or more, and is 130-180 degrees C more preferably 125-200 degrees C. Hot-proof offset nature improves by making it 120 degrees C or more. The softening temperature of the polyester when not making THF insoluble matter contain is usually 80-130 degrees C, and is 90-110 degrees C still more preferably 80-120 degrees C preferably. the weight average molecular weight of the polyester when not making THF insoluble matter contain -- usually -- 2,000-200,000 -- desirable -- 3,000-50,000 -- it is 4,000-30,000 still more preferably. Moreover, two sorts of polyester with which molecular weight differs from softening temperature is also mixable as polyester. It is desirable at the point whose coexistence of low-temperature fixable one and hot-proof offset nature improves more by mixing two sorts.

[0014] The following etc. are mentioned as an example of the polyester of this invention.

(1) The two mol addition product of bisphenol A propylene oxide / two mol addition product of terephthalic-acid polycondensation object (2) bisphenol A ethyleneoxides / terephthalic acid / two mol addition product of trimellitic anhydride polycondensation object (3) bisphenol A ethyleneoxides / bisphenol A ethylene The four mol addition product of oxide / terephthalic-acid polycondensation object (4) The two mol addition product of bisphenol A propylene oxide / terephthalic-acid / fumaric-acid / two mol addition product of two mol addition product trimellitic anhydride polycondensation object (5) bisphenol A propylene oxide of bisphenol A ethyleneoxides / bisphenol A ethyleneoxide 2 MO The ethyleneoxide addition product / terephthalic acid / trimellitic anhydride polycondensation object (6) bisphenol A propylene oxide of a RU addition product / phenol novolak The propylene oxide addition product / terephthalic acid / anhydrous dodecetyl succinic acid / trimellitic anhydride polycondensation object [0015] of a two-mol addition product / phenol novolak The following approaches etc. are mentioned as the manufacture approach of the toner binder of this invention. Under existence of the titanate of the diol (A) which is a condensation catalyst, a polyol component (1) and a polycarboxylic acid component (2) are mixed, and it heats at 150-280 degrees C under inactive air currents, such as nitrogen, and is obtained by carrying out dehydration condensation. In order to raise the reaction rate of the reaction last stage, it is also effective to make it reduced pressure. the passage of the above-mentioned [the amount of the condensation catalyst used] -- usually -- it is 0.1 - 1 % of the weight still more preferably 0.05 to 2% of the weight preferably 0.01 to 3% of the weight. Moreover, other well-known condensation catalysts, for example, tetrabutoxy titanate, an acetic-acid zirconium, zinc acetate, 3 antimony oxide, etc. can also be used together in 2 - 400% of the weight of the range based on the weight of the condensation catalyst [the titanate of diol (A)] of this invention as occasion demands.

[0016] In the toner binder of this invention, the content of the binder in a toner is usually 35 - 96 % of the weight preferably 30 to 98% of the weight. The toner binder of this invention mixes various additives, such as a release agent and an electric charge control agent, etc. according to a coloring agent and the need, and is used as a dry type toner. A color well-known as a coloring agent, a pigment, and magnetic powder can be used. Specifically Carbon black, the Sudan black SM, the first yellow G Benzidine yellow, pigment yellow, India first Orange, IRUGASHIN red, rose nit aniline red, toluidine red, Carmine FB, Pigment Orange R, Lake Red 2G, Rhodamine FB, the Rhodamine B lake, A methyl-violet-B lake, a copper phthalocyanine blue, pigment blue, PURIRIANTO green, Phthalocyanine Green, the oil yellow GG, the kaya set YG, ora ZORU Brown B, the oil pink OP, magnetite, iron black, etc. are mentioned. The content of the coloring agent in a toner is usually 2 - 15 % of the weight, when using a color or a pigment, and when using magnetic powder, it is usually 20 - 70 % of the weight. A thing well-known as a release agent can be used, for example, polyolefine WA@KKUSU (polyethylene wax, polypropylene wax, etc.); long-chain hydrocarbons (paraffin WA@KKUSU, SAZORU wax, etc.); carbonyl group content waxes (carnauba wax, a montan wax, distearyl ketone, etc.) etc. are mentioned. The content of the release agent in a toner is usually 0 - 10 % of the weight, and is 1 - 7 % of the weight preferably. As an electric charge control agent, a quarternary-ammonium-salt compound, the well-

known thing, i.e., Nigrosine color, a quarternary-ammonium-salt radical content polymer, metal-containing azo dye, a salicylic-acid metal salt, a sulfonic group content polymer, a ** fluorine system polymer, a halogenation ring content polymer, etc. are mentioned. The content of the electric charge control agent in a toner is usually 0 - 5 % of the weight. Furthermore, a plasticizer can also be used. As a plasticizer, well-known things, such as colloidal silica, alumina powder, titanium oxide powder, and calcium-carbonate powder, can be used. The well-known kneading grinding method etc. is mentioned as a manufacturing method of a dry type toner. After carrying out the dry type blend of the above-mentioned toner component, melting kneading is carried out, it pulverizes after that using a jet mill etc., pneumatic elutriation is carried out further, and it is obtained as a particle whose particle size is usually 2-20 micrometers.

[0017] It is mixed with carrier particles, such as a ferrite which coated the front face if needed with iron powder, a glass bead, nickel powder, a ferrite, magnetite, and resin (acrylic resin, silicone resin, etc.), and the dry type toner using the toner binder of this invention is used as a developer of an electric latent image. Moreover, it can rub against members, such as an electrification blade, instead of a carrier particle, and an electric latent image can also be formed. Subsequently, it is fixed to base materials (paper, polyester film, etc.) by the well-known hot calender roll fixing approach etc., and considers as a record ingredient.

[0018] Although an example explains this invention further below, this invention is not limited to this. Hereafter, the section shows the weight section.

[0019]

[Example] The measuring method of the property of the toner binder obtained in the example and the example of a comparison is shown below.

1. The acid number and hydroxyl value JIS The approach of the convention to K0070. In addition, when the solvent insoluble matter accompanying bridge formation was in a sample, the thing after melting kneading was used as a sample by the following approaches.

Kneading equipment : Product made from an Oriental energy machine Lab PURASUTO mill

MODEL30R150 kneading conditions : It is a 30-minute 2. glass transition point (Tg) at 130 degrees C and 70rpm.

ASTM The approach of the convention to D 3418-82 (DSC law).

Equipment: Product made from SEIKO Electronic industry SSC / DSC20 and 5803. molecular weight THF extractives is measured with gel permeation chromatography (GPC). The conditions of the determination of molecular weight by GPC are as follows.

Equipment : TOSOH CORP. make HLC-8120 column : TSK GEL GMH6 Two (TOSOH CORP. make)

Measurement temperature : 25-degree-C sample solution : 0.25% of the weight of tetrahydrofuran (THF) solution solution injection rate: 200microl detection equipment : The refractive index detector, in addition the molecular-weight calibration curve were created using standard polystyrene.

4. Add 50ml THF to 0.5g of tetrahydrofuran (THF) insoluble matter samples, and carry out churning reflux for 3 hours. Insoluble matter is carried out a ** exception with a glass filter after cooling, and reduced pressure drying is carried out at 80 degrees C for 3 hours. Insoluble matter is computed from the weight ratio of the weight of the pitch on a glass filter, and a sample.

5. Using the measurement flow tester of softening temperature, the uniform temperature up was carried out on the following conditions, and it considered as softening temperature with the temperature from which the flow is set to one half.

Equipment : Shimadzu Make Flow tester CFT-500 load : 20kg die : 1mm phi-1mm programming rate : 6 degrees C / min

[0020] The two mol addition product 704 of bisphenol A ethyleneoxides section (2.23 mols) and the ethylene glycol 267 section (4.30 mols) were put in into the reaction vessel to which an example 1

[composition of condensation catalyst] cooling pipe, an agitator, and nitrogen installation tubing were attached, and it dissolved at 100 degrees C. It decompressed and dehydrated to 200mmHg after that. Subsequently, the bottom of nitrogen air current tetra-isopropyl titanate 184 section (0.647 mols; mole-ratio =1:10 with diol) was added after cooling to 50 degrees C, and the ester exchange reaction was

advanced, distilling off the isopropyl alcohol which decompresses gradually and is generated at 50 degrees C. 20mmHg(s) were reached, when the distillate of isopropyl alcohol was lost, it took out, and titanate (1) was obtained.

The titanate (1) 2 section is put in as the two mol addition product 729 of bisphenol A ethyleneoxides section, the terephthalic-acid 318 section, and a condensation catalyst into the reaction vessel to which [composition of toner binder] cooling pipe, an agitator, and nitrogen installation tubing were attached, and it was made to react for 12 hours, distilling off the water generated under a nitrogen air current at 230 degrees C. Subsequently, it is made to react to the bottom of reduced pressure of 5 - 20mmHg, and when the acid number was set to 1, it cooled at 180 degrees C, and the trimellitic anhydride 27 section was added, and it was made to react under ordinary pressure sealing for 1 hour. It took out after that and the toner binder (1) of this invention was obtained. The toner binder (1) was light yellowish brown resin, and 64 degrees C and the weight average molecular weight of the acid number 16, a hydroxyl value 29, and Tg were 10500.

[0021] It was made to react like an example 1 except changing an example of comparison 1 [composition of toner binder] condensation catalyst into tetrabutoxy titanate. Although tetrabutoxy titanate was added 5 times in the middle of the reaction since the problem [a reaction stops on the way for catalyst deactivation, and / generation water] no longer distilling arose, it could not be made to react to the acid number 1, and the toner binder was not obtained. Moreover, the reactant was strongly colored in purple brown.

[0022] It was made to react like an example 1 except changing an example of comparison 2 [composition of toner binder] condensation catalyst into titanic-acid ethylene glycol ester. Since the reaction rate was slow, reaction time was made into 24 hours. Let the obtained resin be a comparison toner binder (C2). The comparison toner binder (C1) was resin colored strong purple brown, and the acid number 18, a hydroxyl value 36, Tg62.5 degree C, and weight average molecular weight were 9000.

[0023] The two mol addition product 970 of bisphenol A propylene oxide section (2.70 mols) and the ethylene glycol 20 section (0.32 mols) were put in into the reaction vessel to which an example 2 [composition of condensation catalyst] cooling pipe, an agitator, and nitrogen installation tubing were attached, and it dissolved at 80 degrees C. Then, the temperature up was carried out to 120 degrees C, and it decompressed and dehydrated to 200mmHg. Subsequently, the bottom of nitrogen air current tetra-isopropyl titanate 198 section (0.701 mols; mole ratio 1:4.3 with diol) was added after cooling to 50 degrees C, and the ester exchange reaction was advanced, distilling off the isopropyl alcohol which decompresses gradually and is generated at 50 degrees C. 20mmHg(s) were reached, when the distillate of isopropyl alcohol was lost, it took out, and titanate (2) was obtained.

The titanate (2) 3 section is put in as the two mol addition product 467 of bisphenol A ethyleneoxides section, the two mol addition product 331 of bisphenol A propylene oxide section, the terephthalic-acid 69 section, and a condensation catalyst into the reaction vessel to which [composition of toner binder] cooling pipe, an agitator, and nitrogen installation tubing were attached, and it was made to react for 8 hours, distilling off the water generated under a nitrogen air current at 230 degrees C. Subsequently, the fumaric-acid 189 section is added, and it was made to react for 8 hours, distilling off the water generated under a nitrogen air current at 200 degrees C. Then, it is made to react to the bottom of reduced pressure of 5 - 20mmHg further by 180, when the acid number was set to 1, the trimellitic anhydride 26 section was added, and it was made to react under ordinary pressure sealing for 1 hour. It took out after that and the toner binder (2) of this invention was obtained. The toner binder (2) was light yellowish brown resin, and 59 degrees C and the weight average molecular weight of the acid number 16, a hydroxyl value 32, and Tg were 14100.

[0024] The 100 sections, the carnauba wax 5 section, and the yellow pigment (toner[by Clariant, LTD.] yellow HG VP2155) 4 section were toner-ized for the toner binder (1) of example 1 and 2 of evaluation, and example of comparative evaluation 2 this invention, (2), or a comparison toner binder (C2) by the following approach. First, after carrying out preliminary mixing using a Henschel mixer (FM10 made from Mitsui Miike Chemically-modified Opportunity B), it kneaded with the 2 shaft kneading machine

(IKEGAI Make PCM-30). Subsequently, after pulverizing using supersonic jet grinder lab jet (product made from Japanese Pneumatic Industry), it classified with the air-current classifier (MDS-I made from Japanese Pneumatic Industry), and the toner particle whose particle size d50 is 8 micrometers was obtained. Subsequently, the colloidal silica (Aerosil R972: product made from Japanese Aerosil) 0.5 section was mixed with the sample mill in the toner particle 100 section, and a toner (1), (2), and a comparison toner (C2) were obtained. An evaluation result is shown in Table 1.

[0025]

[Table 1]

トナーNo	GLOSS	HOT	色調
トナー (1)	135℃	200℃	○
トナー (2)	120℃	190℃	○
比較トナー (C2)	135℃	200℃	×

[0026] [The evaluation approach]

** Fixing evaluation was carried out using the anchorage device of a gloss manifestation temperature (GLOSS) marketing color copying machine (CLC-1; Canon make). 60-degree gloss of a fixing image considered as gloss manifestation temperature with the fixing roll temperature used as 10% or more.

** Fixing evaluation was carried out like the hot offset generating temperature (HOT) above GLOSS, and visual evaluation of the existence of the hot offset to a fixing image was carried out. It considered as hot offset generating temperature with the fixing roll temperature which hot offset generated.

** It was developed negatives and established on the OHP film like the color tone above GLOSS, the fixing image was traced in the over head projector, and the visual judgment of the color tone was carried out.

判定基準 ○：鮮やかな黄色
 △：わずかにくすんだ黄色
 ×：くすんでいてる

[0027] In the reaction vessel to which an example 3 [composition of toner binder] cooling pipe, an agitator, and nitrogen installation tubing were attached The two mol addition product 309 of bisphenol A propylene oxide section, the three mol addition product 437 of bisphenol A propylene oxide section, The five mol addition product 21 section terephthalic-acid of ethyleneoxides 121 section of a phenol novolak (average degree of polymerization 5 [about]), The titanate (2) 3 section is put in as the fumaric-acid 74 section and a condensation catalyst. Add the titanate (2) 2 section and it is made to react to the bottom of reduced pressure of 5 - 20mmHg, and it was made to react, after making it react for 10 hours, distilling off the water generated under a nitrogen air current at 210 degrees C until the acid number became two or less. Subsequently, after adding the trimellitic anhydride 87 section and making it react to the bottom of ordinary pressure for 1 hour, it took out, when it was made to react to the bottom of reduced pressure of 20 - 40mmHg and softening temperature became 140 degrees C, and the toner binder (3) of this invention was obtained. The THF insoluble matter of a toner binder (3) was [the peak top molecular weight of 61 degrees C and THF extractives of the acid number 24, a hydroxyl value 22 and Tg] 6000 20%.

[0028] To the toner binder (3) 100 section of example of evaluation 3 this invention, the carbon black MA-100(Mitsubishi Chemical make) 8 section, the carnauba wax 5 section, and the electric charge control agent T-77(Hodogaya chemistry (**)) 1 section were added, it toner-ized like the example 1 of evaluation, and the toner particle whose particle size d50 is 9 micrometers was obtained. Subsequently, the colloidal silica (Aerosil R972: product made from Japanese Aerosil) 0.3 section was mixed with the

sample mill in the toner particle 100 section, and the toner (3) was obtained. An evaluation result is shown in Table 2.

[0029]

[Table 2]

トナーNo	MFT	HOT	顔料分散性
トナー (3)	140°C	230°C	○

[0030] [The evaluation approach]

** The non-established image developed using the minimum fixing temperature (MFT) marketing copying machine (AR5030; Sharp make) was evaluated using the fixing machine of a commercial copying machine (AR5030; Sharp make). The survival rate of the image concentration of Ushiro who ground against putt made the fixing image the minimum fixing temperature with the fixing roll temperature used as 70% or more.

** Fixing evaluation was carried out like the hot offset generating temperature (HOT) above MFT, and visual evaluation of the existence of the hot offset to a fixing image was carried out. It considered as hot offset generating temperature with the fixing roll temperature which hot offset generated.

** The dielectric dissipation factor (tandelta) of a pigment dispersibility toner was measured, and this was made into the index of pigment dispersibility.

判定基準 ○: $\tan \delta$: 10 以下

△: $\tan \delta$: 10 ~ 30

×: $\tan \delta$: 30 以上

Dielectric dissipation factor Measuring condition equipment : Ando Electric Co., Ltd. make TR-1100 mold dielectric loss measuring device electrode : Ando Electric Co., Ltd. make SE-43 mold Fine-particles electrode test frequency: 1kHz [0031] The toner binder and its manufacture approach of this invention do the following effectiveness so.

1. Don't contain compounds, such as existing tin uneasy at safety, and antimony, but excel in safety.
2. There is little coloring and excel in the color tone at the time of making it a color toner.
3. Excel in both low-temperature fixable one and hot-proof offset nature.
4. Excel in pigment dispersibility and excel in an electrification property.

[Translation done.]

CF017734 KR

(10) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-148867

(P2002-148867A)

(43) 公開日 平成14年5月22日 (2002.5.22)

(51) Int.Cl' G 08 G 9/08 9/09

既別記号

F 1
G 08 G 9/08チヤコ- (参考)
8 3 1 2 H 0 0 6
9 6 1

審査請求 未請求 請求項の数 6 OL (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-260536 (P2001-260536)
 (22) 出願日 平成12年8月30日 (2000.8.30)
 (31) 優先権主張番号 特願2000-260023 (P2000-260023)
 (32) 優先日 平成12年8月30日 (2000.8.30)
 (33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 000002289
 三洋化成工業株式会社
 京都市東山区一柳町本町11番地の1
 (72) 発明者 増田 克巳
 京都市東山区一柳町本町11番地の1 三洋
 化成工業株式会社内
 (73) 発明者 川上 寿人
 京都市東山区一柳町本町11番地の1 三洋
 化成工業株式会社内
 フターム (参考) ZH006 AA01 AA21 AB02 CA06 CA25
 EA07

(54) 【発明の名称】 トナーバインダー

(57) 【要約】

【課題】 安全性ならびに色調に優れ、かつ低温定着性
 と耐ホットオフセット性に優れたポリエステル系トナ
 バインダーを提供する。

【解決手段】 ポリオール成分(1)とポリカルボン酸
 成分(2)を重結合してなるポリエステルからなるトナ
 バインダーにおいて、該ポリエステルの重結合触媒が
 ジオール(A)のチタン酸エステルからなり、ジオール
 (A)の少なくとも一部が3以上の炭素数を有するジオ
 ル(B)であることを特徴とするトナーバインダー。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリオール成分 (1) とポリカルボン酸成分 (2) を重結合してなるポリエステルからなるトナー-バインダーにおいて、該ポリエステルの重結合触媒が

ジオール (A) のチタン酸エステルからなり、ジオール (A) の少なくとも一部が 3 以上の炭素数を有するジオール (a) であることを特徴とするトナー-バインダー。

【請求項 2】 該ポリオール成分 (1) の主成分がビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物である請求項 1 記載のトナー-バインダー。

【請求項 3】 該ポリカルボン酸成分 (2) の主成分がジカルボン酸および/またはその無水物である請求項 1 または 2 記載のトナー-バインダー。

【請求項 4】 該ジオール (a) がビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物である請求項 1~3 のいずれか記載のトナー-バインダー。

【請求項 5】 該ジオール (A) が 3 以上の炭素数を有するジオール (a) とエチレングリコール (b) からなり、(a) と (b) のモル比が 25:7.5~10.0:0 である請求項 1~4 のいずれか記載のトナー-バインダー。

【請求項 6】 カラートナー用に用いられる請求項 1~5 記載の構成触媒トナー-バインダー。

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電子写真、静電記録、静電印刷などに用いられる乾式トナー用のトナー-バインダーおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】乾式トナーに用いられるトナー-バインダーには、熱ロール温度が低くてもトナーが定着できること（低温定着性）と、高い熱ロール温度でもトナーが熱ロールに融着しないこと（耐ホットオフセッタ性）という相反する性能を満たすことが求められている。従来、トナー-バインダーとしては、スチレンアクリル樹脂、ポリエチル、エボキシ樹脂などが用いられているが、低温定着性に優れることから、ポリエチルが多用されつつある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来このトナー-バインダー用のポリエチルを製造する際の重結合触媒としては、ジフチル鋁オキサイドなどの鋁系触媒、および 3 酸化アンチモンなどのアンチモン触媒などが一般的に使用されている。しかし、これらの化合物は、近年、環境ホルモンなどの安全性の問題が生じている。上記化合物以外のポリエチル触媒としては、チタン酸テトライソブロビル、チタン酸テトラブチル、オルトチタン酸ジイソブロビルなどのチタン酸エチルが知られている。しかしながら、従来知られているチタン酸エチル触媒はポリエチル化の際に生成する水により失活するため高重

合度のポリエチルが得られない問題があるとともに、得られたポリエチルが着色するためカラートナー用に使用し難い問題が生じる。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、安全性ならびに色調に優れ、かつ低温定着性と耐ホットオフセッタ性に優れたポリエチル系トナー-バインダーを開発すべく研究検討した結果、本発明に到達した。すなわち本発明は、ポリオール成分 (1) とポリカルボン酸成分 (2) を重結合してなるポリエチルからなるトナー-バインダーにおいて、該ポリエチルの重結合触媒がジオール (A) のチタン酸エステルからなり、ジオール (A) の少なくとも一部が 3 以上の炭素数を有するジオール (a) であることを特徴とするトナー-バインダーである。

【0005】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳述する。本発明のトナー-バインダーであるポリエチルにおいては、重結合触媒はジオール (A) のチタン酸エステルからなり、ジオール (A) の少なくとも一部が 3 以上の炭素数を有するジオール (a) である。3 以上の炭素数を有するジオール (a) としては、アルキレングリコール (1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、デカサンジオールなど)；アルキレンエーテルグリコール (エチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど)；脂環式ジオール (1, 4-シクロヘキサンジメタノール、水素添加ビスフェノール A、水素添加ビスフェノール F など)；ビスフェノール類 (ビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール S など)；上記脂環式ジオールの炭素数 2~18 のアルキレンオキサイド (エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、ヨ-オレフィンオキサイドなど) 付加物；上記ビスフェノール類の炭素数 2~18 のアルキレンオキサイド (エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、ヨ-オレフィンオキサイドなど) 付加物などが挙げられる。アルキレンオキサイドの付加モル数は通常 1~10 モル、好ましくは 1~5 モルである。これらのうち好ましいものは、6 以上の炭素数を有するジオールであり、さらに好ましいものはビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物及び脂環式ジオールであり、特に好ましいものはビスフェノール類のエチレンオキサイド付加物及びビスフェノール類のプロピレンオキサイド付加物である。

【0006】ジオール (A) として、3 以上の炭素数を有するジオール (a) の他、エチレングリコール (b) を併用することが好ましい。(a) と (b) のモル比

は、通常25:75~100:0、好ましくは40:60~100:0、さらに好ましくは50:50~90:10である。(a)の比率が高いほうが、触媒活性が高く、また得られたポリエステルの着色が少ない点で好ましいが、(b)を含有させることで触媒が水により失活しにくくなる点で好ましい。

【0007】本発明に用いる結合触媒の具体例としては、以下のものなどが挙げられる。

- (1) ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物のチタン酸エステル
- (2) ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物のチタン酸エステル
- (3) ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物/エチレングリコール混合物(モル比: 75/25)のチタン酸エステル
- (4) ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物/エチレングリコール混合物(モル比: 50/50)のチタン酸エステル

(5) ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物/エチレングリコール混合物(モル比: 75/25)のチタン酸エステル

(6) ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物/エチレングリコール混合物(モル比: 50/50)のチタン酸エステル

【0008】本発明に用いるチタン酸エステル結合触媒の製造方法としては以下の方法などが挙げられる。脱水したジオール(A)に20~100°Cでチタン酸の低級モノアルコールエステル(たとえばチタン酸テトライソプロピルなど)を加え、エステル交換反応により生成する低級アルコール(たとえばイソプロパノールなど)を常圧または減圧下に留去することで、本発明に用いるチタン酸エステル結合触媒が得られる。ジオール(A)とチタン酸の低級モノアルコールエステルのモル比は、通常20/1~1/1であり、好ましくは12/1~2/1である。

【0009】本発明のポリエステルを構成するポリオール成分(1)としては、ジオール(1-1)、3価以上のポリオール(1-2)およびその低級アルカン酸エステル(酢酸エステルなど)などが挙げられる。ジオール(1-1)としては、アルキレングリコール(エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ドデカンジオールなど)；アルキレンエーテルグリコール(ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリブロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど)；脂環式ジオール(1,4-シクロヘキサンジメタノール、水素添加ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールFなど)；ビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビス

フェノールSなど)；上記脂環式ジオールの炭素数2~18のアルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、ローオレフィンオキサイドなど)付加物；上記ビスフェノール類の炭素数2~18のアルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、ローオレフィンオキサイドなど)付加物などが挙げられる。アルキレンオキサイドの付加モル数は通常1~10モル、好ましくは1~5モルである。これらのうち好ましいものは、炭素数2~18のアルキレングリコール、ビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、脂環式ジオールであり、さらに好ましいものはビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、水素添加ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールF、およびこれらと他の少量のジオールの併用であり、特に好ましいものはビスフェノール類のエチレンオキサイド付加物、ビスフェノール類のプロピレンオキサイド付加物およびこれらと他の少量のジオールの併用である。3価以上のポリオール(1-2)としては、3~8価またはそれ以上の多価脂肪族アルコール(グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ベントエリスリトール、ソルビトールなど)；トリスフェノール類(トリスフェノールPAなど)；ノボラック樹脂(フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど)；上記トリスフェノール類の炭素数2~18のアルキレンオキサイド付加物；上記ノボラック樹脂の炭素数2~18のアルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。アルキレンオキサイドの付加モル数は通常1~10モル、好ましくは1~5モルである。これらのうち好ましいものは、3~8価またはそれ以上の多価脂肪族アルコールおよびノボラック樹脂のアルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましいものはノボラック樹脂のアルキレンオキサイド付加物である。

【0010】ポリエステルを構成するポリカルボン酸成分(2)としては、ジカルボン酸(2-1)、3価以上のポリカルボン酸(2-2)およびその酸無水物または低級アルコールエステル(メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステル、エチレングリコールエステルなど)が挙げられる。これらのうち、ジカルボン酸(2-1)、(2-1)の酸無水物およびこれらと少量の他のポリカルボン酸の併用が好ましい。ジカルボン酸(2-1)としては、アルキレンジカルボン酸(コハク酸、アジビン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、オクタデカンジカルボン酸、ドセニルコハク酸、ベントデセニルコハク酸、オクタデセニルコハク酸、タイマー酸など)；アルケニレンジカルボン酸(マレイン酸、スマール酸など)；芳香族ジカルボン酸(フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など)などが挙げられる。これらのうち好まし

いものは、炭素数4～5のアルキレンジカルボン酸、炭素数4～5のアルケニレンジカルボン酸、炭素数8～20の芳香族ジカルボン酸およびこれらの併用であり、さらに好ましいものは、炭素数4～5のアルキレンジカルボン酸、炭素数8～20の芳香族ジカルボン酸、およびこれらと炭素数4～5のアルキレンジカルボン酸の併用であり、より好ましいものは、炭素数16～50のアルケニルコハク酸、テレフタル酸、イソフタル酸、マレイン酸、フマル酸およびこれらの併用であり、特に好ましいものはテレフタル酸、マレイン酸およびフマル酸である。3倍以上のポリカルボン酸(2-2)としては、炭素数9～20の芳香族ポリカルボン酸(トリメリット酸、ピロメリット酸など)、不飽和カルボン酸のビニル重合物(スチレン/マレイン酸共重合物、スチレン/アクリル酸共重合物、α-オレフィン/マレイン酸共重合物、スチレン/フマル酸共重合物など)などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数9～20の芳香族ポリカルボン酸であり、特に好ましいものはトリメリット酸である。

【0011】また、(1)、(2)とともにヒドロキシカルボン酸(3)を共重合することもできる。ヒドロキシカルボン酸(3)としては、ヒドロキシステアリン酸、硬化ヒマシ油脂肪酸などが挙げられる。ポリオールとポリカルボン酸の比率は、水酸基[OH]/カルボキシル基[COOH]の当量比[OH]/[COOH]として、通常2/1～1/2、好ましくは1.5/1～1/1、5、さらに好ましくは1.4/1～1/1.4である。3倍以上のポリオールおよび3倍以上のポリカルボン酸の比率は、必要とされるポリエステルの軟化点、分子量によって適宜選択すればよい。

【0012】チタン酸エステル錠合触媒の使用量は、ポリエステルを構成するポリオール成分、ポリカルボン酸成分の合計に対して、通常0.01～3重量%、好ましくは0.05～2重量%、さらに好ましくは0.1～1重量%である。

【0013】ポリエステルのガラス転移点は、通常30～80°Cであり、好ましくは45～75°C、さらに好ましくは、50～70°Cである。Tgが30°C以上であるほうが耐熱保存性の観点から好ましく、80°C以下であるほうが低温定着性の観点から好ましい。ポリエステルの水酸基価は、通常7.0mgKOH/g以下、好ましくは5～5.0mgKOH/g、さらに好ましくは8～4.5mgKOH/gである。水酸基価が小さいほうが環境安定性および弾性量が向上する点で好ましい。ポリエステルの融点は、通常0～50mgKOH/g、好ましくは1～4.0mgKOH/g、さらに好ましくは5～3.5mgKOH/gである。融点が小さいほうが環境安定性が向上するが、適度の融点を有しているほうが弾性の立ち上がりが向上するとともに、耐ホットオフセット性が向上する点で好ましい。また、ポリエステルは架橋にともなうテトラヒドロフラン(THF)不溶分

を含有しているほうが耐ホットオフセット性が向上する点で好ましいが、THF不溶分を含有すると画像の光沢が低下する。従って、画像の光沢を必要としない用途

(たとえば白黒用)にはTHF不溶分を含有するものが好ましく、画像の光沢を必要とするフルカラー用途にはTHF不溶分を含有しないのは好ましい。THF不溶分を含有させる場合のTHF不溶分は、通常5重量%以上、好ましくは10重量%以上、さらに好ましくは15～70重量%、特に好ましくは20～60重量%である。THF不溶分を含有させる場合のポリエステルの軟化点は、通常120°C以上であり、好ましくは125～200°C、より好ましくは130～180°Cである。120°C以上にすることで耐ホットオフセット性が向上する。THF不溶分を含有させない場合のポリエステルの軟化点は、通常80～130°Cであり、好ましくは80～120°C、さらに好ましくは、90～110°Cである。THF不溶分を含有させない場合のポリエステルの重量平均分子量は、通常2,000～200,000、好ましくは4,000～30,000である。また、ポリエステルとして、分子量または軟化点の異なる2種のポリエステルを混合することもできる。2種を混合することでより低温定着性と耐ホットオフセット性の両立が向上する点で好ましい。

【0014】本発明のポリエステルの具体例としては、以下のものなどが挙げられる。

- (1)ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物/テレフタル酸重結合物
- (2)ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物/テレフタル酸/無水トリメリット酸重結合物
- (3)ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物/ビスフェノールAエチレンオキサイド4モル付加物/テレフタル酸重結合物
- (4)ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物/ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物/テレフタル酸/フマル酸/無水トリメリット酸重結合物
- (5)ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物/ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物/フェノールノボラックのエチレンオキサイド付加物/テレフタル酸/無水トリメリット酸重結合物
- (6)ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物/フェノールノボラックのプロピレンオキサイド付加物/テレフタル酸/無水ドセニルコハク酸/無水トリメリット酸重結合物

【0015】本発明のトナー・バインダーの製造方法としては以下の方法などが挙げられる。錠合触媒であるジオール(A)のチタン酸エステルの存在下に、ポリオール成分(1)とポリカルボン酸成分(2)を混合し、窒素などの不活性気流下に150～280°Cに加热し、脱水

結合することで得られる。反応末期の反応速度を向上させるために減圧にすることも有効である。結合触媒の使用量は前述の通り、通常0.01～3重量%、好ましくは0.05～2重量%、さらに好ましくは0.1～1重量%である。また、必要により他の公知の結合触媒、たとえばテトラブチキシチタネット、酢酸ジルコニウム、酢酸亜鉛、3酸化アンチモンなどを、本発明の結合触媒【シオール（A）のチタン触エステル】の重量に基づいて2～400重量%の範囲で併用することもできる。

【0016】本発明のトナー-バインダーにおいて、トナー中のバインダーの含有量は通常30～98重量%、好ましくは35～95重量%である。本発明のトナー-バインダーは、着色剤および必要により離型剤、荷電剤御剤などの種々の添加剤等を混合し、乾式トナーとして用いられる。着色剤としては公知の染料、顔料および磁性粉を用いることができる。具体的には、カーボンブラック、スチーダンブラックSM、ファーストイエローG、ベンジンイエロー、ビグメントイエロー、インドファーストオレンジ、イルガシンレッド、パラニトアニリンレッド、トルイジンレッド、カーミンFB、ビグメントオレンジR、レーキレッド2G、ローダミンFB、ローダミンヨレーキ、メチルバイオレットヨレーキ、フタロシアニンブルー、ビグメントブルー、フリリアントグリーン、フタロシアニングリーン、オイルイエローGG、カヤセットYG、オラソールブラウンB、オイルビンクOP、マグネタイト、鉄黒などが挙げられる。トナー中の着色剤の含有量は、染料または顔料を使用する場合は、通常2～15重量%であり、磁性粉を使用する場合は、通常20～70重量%である。離型剤としては公知のものが使用でき、例えばポリオレフィンワックス（ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなど）；長鎖炭化水素（パラフィンワックス、サソールワックスなど）；カルボニル基含有ワックス（カルナバワックス、モンタンワックス、ジステアリルケトンなど）などが挙げられる。トナー中の離型剤の含有量は通常0～10重量%であり、好ましくは1～7重量%である。荷電剤御剤としては、公知のものすなわち、ニグロシン染料、4級アンモニウム塩化物、4級アンモニウム塩基含有ポリマー、含金属アゾ染料、サリチル酸金属塩、スルホン酸基含有ポリマー、含フッソ系ポリマー、ハロゲン置換芳香環含有ポリマーなどが挙げられる。トナー中の荷電剤御剤の含有量は通常0～5重量%である。さらに、流動化剤を使用することもできる。流動化剤としては、コロイダルシリカ、アルミナ粉末、酸化チタン粉末、炭酸カルシウム粉末など公知のものを用いることができる。乾式トナーの製造法としては、公知の退錆粉碎法などが挙げられる。上記トナー成分を乾式フレンドした後、溶融退錆され、その後、ジェットミルなどを用いて微粉碎し、さらに風力分級し、粒径が通常2～20μmの粒子として得られる。

【0017】本発明のトナー-バインダーを用いた乾式トナーは必要に応じて鉛粉、ガラスビーズ、ニッケル粉、フェライト、マグネタイト、および樹脂（アクリル樹脂、シリコーン樹脂など）により表面をコーティングしたフェライトなどのキャリアー粒子と混合されて電気的溶液の混溶剤として用いられる。また、キャリアー粒子のかわりに帶電フレードなどの部材と摩擦し、電気的溶液を形成することもできる。次いで、公知の熱ロール定着方法などにより支持体（紙、ポリエチレンフィルムなど）に定着して記録材料とされる。

【0018】以下実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下、部は重量部を示す。

【0019】

【実施例】実施例および比較例で得られたトナー-バインダーの性質の測定法を次に示す。

1. 酸価および水酸基価

JIS K 0070に規定の方法。なお、試料に架橋にともなう溶剤不溶分がある場合は、以下の方法で溶融退錆後のものを試料として用いた。

測定装置：東洋精機（株）製 ラボラストミル
MODEL 30R150

測定条件：130°C、70 rpmにて30分

2. ガラス転移点（Tg）

ASTM D3418-82に規定の方法（DSC法）。

装置：セイコー電子工業（株）製 DSC20, SSC
/580

3. 分子量

THF可溶分をゲルバーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定。GPCによる分子量測定の条件は以下の通りである。

装置：東ソー（株）製 HLC-8120

カラム：TSK GEL GMH6 2本（東
ソー（株）製）

測定温度：25°C

試料溶液：0.25重量%のテトラヒドロフラン
(THF) 溶液

溶液注入量：200ml

検出装置：尾折反射検出器

なお、分子量校正曲線は標準ポリスチレンを用いて作成した。

4. テトラヒドロフラン（THF）不溶分

試料0.5gに50mlのTHFを加え、3時間攪拌退流させる。冷却後、グラスフィルターにて不溶分をろ別し、80°Cで3時間減圧乾燥する。グラスフィルター上の樹脂分の重量と試料の重量比から、不溶分を算出する。

5. 転化点の測定

フローテスターを用いて、下記条件で等速昇温し、その

流出量が1/2になる温度をもって軟化点とした。
装置 : (株)島津製作所製 フローテスター
CFT-500
荷重 : 20kg
ダイ : 1mmφ - 1mm
昇温速度 : 6°C/min.

【0020】実施例1

【錯合触媒の合成】冷却管、搅拌機および空素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物704部(2.23モル)およびエチレングリコール267部(4.30モル)を入れ、100°Cにて溶解した。その後20mmH₂Oに減圧し、脱水した。次いで、50°Cまで冷却後、空素気流下テトライソプロピルチタネート198部(0.701モル；ジオールとのモル比1:4.3)を加え、50°Cで、徐々に減圧し、生成するイソプロピルアルコールを留去しながらエステル交換反応を進めた。20mmH₂Oに到達し、イソプロピルアルコールの留出がなくなった時点で取り出し、チタン酸エステル(2)を得た。

【トナー・バインダーの合成】冷却管、搅拌機および空素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物729部、テレフタル酸318部および錯合触媒としてチタン酸エステル(1)2部を入れ、230°Cで空素気流下に生成する水を留去しながら12時間反応させた。次いで5~20mmH₂Oの減圧下に反応させ、酸価が1になった時点で180°Cに冷却し、無水トリメリット酸27部を加え、常圧密閉下1時間反応させた。その後取り出して本発明のトナー・バインダー(1)を得た。トナー・バインダー(1)は淡黄褐色の樹脂であり、酸価1.6、水酸基価2.9、T_gは64°C、重量平均分子量は10500であった。

【0021】比較例1

【トナー・バインダーの合成】錯合触媒をテトラブトキシチタネートに変える以外は実施例1と同様に反応させた。触媒失活のために反応が途中で停止してしまい、生成水が留出しなくなる問題が生じたため、反応途中でテトラブトキシチタネートを5回追加したが、酸価1まで反応させることができず、トナー・バインダーは得られなかつた。また、反応物は紫褐色に強く着色していた。

【0022】比較例2

【トナー・バインダーの合成】錯合触媒をチタン酸エチレングリコールエステルに変える以外は実施例1と同様に反応させた。反応速度が遅かったため、反応時間は24時間とした。得られた樹脂を比較トナー・バインダー(C2)とする。比較トナー・バインダー(C1)は強い紫褐色に着色した樹脂であり、酸価1.8、水酸基価3.6、T_g62.5°C、重量平均分子量は9000であった。

【0023】実施例2

【錯合触媒の合成】冷却管、搅拌機および空素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物970部(2.70モル)およびエチレングリコール20部(0.32モル)を入れ、80°Cにて溶解した。その後、120°Cまで昇温し、200mmH₂Oに減圧し、脱水した。次いで、50°Cまで冷却後、空素気流下テトライソプロピルチタネート198部(0.701モル；ジオールとのモル比1:4.3)を加え、50°Cで、徐々に減圧し、生成するイソプロピルアルコールを留去しながらエステル交換反応を進めた。20mmH₂Oに到達し、イソプロピルアルコールの留出がなくなった時点で取り出し、チタン酸エステル(2)を得た。

【トナー・バインダーの合成】冷却管、搅拌機および空素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物467部、ビスフェノールAエチレングリコール2モル付加物331部、テレフタル酸59部および錯合触媒としてチタン酸エステル(2)3部を入れ、230°Cで空素気流下に生成する水を留去しながら8時間反応させた。次いで、フマル酸189部を加え、200°Cで空素気流下に生成する水を留去しながら8時間反応させた。その後、180°Cで5~20mmH₂Oの減圧下にさらに反応させ、酸価が1になった時点で無水トリメリット酸26部を加え、常圧密閉下1時間反応させた。その後取り出して本発明のトナー・バインダー(2)を得た。トナー・バインダー(2)は淡黄褐色の樹脂であり、酸価1.6、水酸基価3.2、T_gは59°C、重量平均分子量は14100であった。

【0024】評価例1、2および比較評価例2

本発明のトナー・バインダー(1)、(2)または比較トナー・バインダー(C2)を100部、カルナバワックス5部およびイエロー顔料(クラリアント(株)製tone yellow HG VP2155)4部を下記の方法でトナー化した。まず、ヘンシェルミキサ(三井三池化工機(株)製 FM10B)を用いて予備混合した後、二輪混練機(株)池貝製PCM-30で混練した。ついで超音速ジェット粉碎機ラボジェット(日本ニュー・マチック工業(株)製)を用いて微粉碎した後、気流分级機(日本ニュー・マチック工業(株)製MDS-1)で分级し粒径d50が8μmのトナー粒子を得た。ついで、トナー粒子100部にコロイタルシリカ(エロジルR972:日本エロジル製)0.5部をサンブルミルにて追合して、トナー(1)、(2)および比較トナー(C2)を得た。評価結果を表1に示す。

【0025】

【表1】

トナーNo	GLOSS	HOT	色調
トナー(1)	135°C	200°C	○
トナー(2)	120°C	190°C	○
比較トナー(C2)	135°C	200°C	×

【0026】[評価方法]

光沢発現温度(GLOSS)

市販カラー複写機(CLC-1; キヤノン製)の定着装置を用いて定着評価した。定着画像の60°光沢が10%以上となる定着ロール温度をもって光沢発現温度とした。

ホットオフセット発生温度(HOT)

上記GLOSSと同様に定着評価し、定着画像へのホットオフセットの有無を目視評価した。ホットオフセットが発生した定着ロール温度をもってホットオフセット発生温度とした。

色調

上記GLOSSと同様にしてOHPフィルム上に現像、定着し、オーバヘッドプロジェクターにて定着画像を透写し、その色調を目視判定した。

判定基準 ○:鮮やかな黄色

△:わざかにくすんだ黄色

×:くすんでいてる

【0027】実施例3

【トナー-バインダーの合成】冷却管、搅拌機および空気導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物309部、ビスフェノールAプロピレンオキサイド3モル付加物437部、フェノールノボラック(平均重合度約5)のエチレンオキサイド5モル付加物21部テレフタル酸121部、フマル酸7

トナーNo	MFT	HOT	顔料分散性
トナー(3)	140°C	230°C	○

【0030】[評価方法]

最低定着温度(MFT)

市販複写機(AR5030; ジャーブ製)を用いて現像した未定着画像を、市販複写機(AR5030; ジャーブ製)の定着機を用いて評価した。定着画像をパットで擦った後の画像追従の残存率が70%以上となる定着ロール温度をもって最低定着温度とした。

ホットオフセット発生温度(HOT)

上記MFTと同様に定着評価し、定着画像へのホットオフセットの有無を目視評価した。ホットオフセットが発生した定着ロール温度をもってホットオフセット発生温

度とした。

4部および結合触媒としてチタン酸エチル(2)3部を入れ、210°Cで空素気流下に生成する水を留去しながら10時間反応させた後、チタン酸エチル(2)2部を追加し、5~20mmHgの減圧下に反応させ、酸価が2以下になるまで反応させた。次いで、無水トリメリット酸87部を加え、常圧下に1時間反応させた後、20~40mmHgの減圧下に反応させ軟化点が140°Cになった時点で取り出して、本発明のトナー-バインダー(3)を得た。トナー-バインダー(3)のTHF不溶分は20%、酸価24、水酸基価22、Tgは61°C、THF可溶分のピークトップ分子量は6000であった。

【0028】評価例3

本発明のトナー-バインダー(3)100部に対して、カーボンブラックMA-100(三菱化学(株)製)8部、カルナバワックス5部、荷電剤御剤T-77(保土谷化学(株))1部を加え評価例1と同様にトナー化し、粒径d50が9μmのトナー粒子を得た。ついで、トナー粒子100部にコロイダルシリカ(アエロジルR972:日本アエロジル製)0、3部をサンプルミルにて混合して、トナー(3)を得た。評価結果を表2に示す。

【0029】

【表2】

判定基準 ○: $\tan \delta$: 10以下

△: $\tan \delta$: 10~30

×: $\tan \delta$: 30以上

誘電正接測定条件

装置: 安藤電気(株)製 TR-1100型誘電体損測定装置

電極: 安藤電気(株)製 SE-43型 粉体

電極

測定周波数: 1 kHz

【0031】本発明のトナーバインダーおよびその製造方法は以下の効果を有する。

1. 安全性に不安のある銀、アンチモンなどの化合物を含有せず、安全性に優れる。

2. 着色が少なく、カラートナーにした場合の色調に優れる。

3. 低温定着性と耐ホットオフセット性のいずれにも優れる。

4. 頭料分散性に優れ、帶電特性に優れる。